

УДК 543.257.1

## ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИДЕРИТА НА СОДЕРЖАНИЕ ДВУХ- И ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА

Б.М.Марьянов, И.В.Екельчик  
Томский государственный университет  
634050, Томск, пр. Ленина, 36  
mgm@xf.tsu.ru

Поступила в редакцию 13 января 2004 г.

Предложен простой и быстрый метод потенциометрического анализа сидерита на содержание двух- и трехвалентного железа. Метод основан на преобразовании нернстовской зависимости электродного потенциала системы Fe(II)-Fe(III) от многократных стандартных добавок определяемого иона в линию прямой регрессии. Ее угловой коэффициент с точностью оценки взвешенного метода наименьших квадратов (МНК) обратно пропорционален содержанию аналита в растворе. Относительное стандартное отклонение сходимости составляет 0,025 и 0,04 при определении Fe(III) и Fe(II) соответственно. Длительность анализа не превышает 30 мин.

**Марьянов Борис Михайлович** – профессор кафедры аналитической химии Томского государственного университета, доктор химических наук.

**Область научных интересов:** электроаналитическая химия, хеометрика, химический экомониторинг.

**Автор свыше 200 научных и методических публикаций, в том числе 3 авторских свидетельств, 3 монографий и 4 учебных пособий.**

**Екельчик Ирина Владимировна** – аспирант Томского государственного университета, магистр химии.

**Область научных интересов:** потенциометрия, хеометрика.

**Автор свыше 20 публикаций.**

Определение форм состояния химических элементов в объектах окружающей среды – одна из наиболее трудных задач аналитической химии, составляющая предмет вещественного анализа и привлекающая в настоящее время большое внимание химиков-аналитиков. Для определения соотношения форм нахождения железа в кислоторастворимых геологических объектах и других твердых матрицах используют чаще всего два подхода. При оксидиметрическом анализе титруют Fe(II) стандартным раствором дихромата калия или другого окислителя в двух пробах раствора, предварительно восстанавливая в одной из них Fe(III) до Fe(II). Содержание Fe(III) находят по разности. На этом принципе основана, например, методика вещественного анализа магнитных жидкостей и магнитных масляных паст, содержащих мелкодисперсные частицы магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [1]. Операцию восстановления Fe(III) проводят также при анализе стекол, за-

канчивая его спектрофотометрированием ферроцена (комплекса Fe(II) с цикlopентадиеном) [2].

Другой подход основан на разделении Fe(II) и Fe(III) методами хроматографии, ионного обмена или экстракции с последующим спектрофотометрическим детектированием подходящих комплексных соединений разделенных ионов. В частности, такой подход использован при определении FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в геологических объектах по данным светопоглощения комплексов Fe(II) и Fe(III) с 4-(2-пиридилазо)резорцином [3].

Известен также потенциометрический метод одновременного определения компонентов обратимой окислительно-восстановительной (ОВ) пары, основанный на линеаризации кривой оксидиметрического титрования Fe(II) с использованием модифицированной функции Грана, учитывающей начальное присутствие в анализируемом растворе ионов Fe(III) [4]. Однако возможности этого метода в конкретной аналитической практике еще мало изучены. Обстоятельный обзор методов определения форм нахождения металлов в твердых матрицах дан в работе [5].

Ранее [6] нами предложен не прямой потенциометрический метод определения компонентов обратимой ОВ пары, не требующий их предварительного разделения или перевода в другую степень окисления. Метод основан на преобразовании нернстовской зависимости электродного потенциала системы  $Ox + ze \rightleftharpoons Red$  от количества  $n$ , ммоль, добавленного компонента в линию прямой регрессии  $y = kn$ . Ее угловой коэффициент с точностью оценки взвешенного МНК обратно пропорционален исходному содержанию  $n_0$  аналита в растворе ( $k = 1/n_0$ ).

Регрессионную переменную  $y$  рассчитывают по формуле:

$$y = \exp [\pm z (E - E_0) / \psi] - 1,$$

выбирая знак "минус" при определении Red-формы. В этой формуле  $E_0$  - начальное значение потенциала Pt-электрода, отвечающее исходному содержанию  $n_0$  аналита в растворе;  $E$  - значение потенциала, отвечающее стандартной добавке  $n$ , а  $\psi = RT/F$  - коэффициент в уравнении Нернста, зависящий от температуры анализируемого раствора.

Статистические веса измерений переменной  $y$  вычисляют по нормирующей формуле:

$$w_i = \exp (\pm 2zE_i / \psi) / S \exp (\pm 2zE_i / \psi)$$

для  $k$  стандартных добавок ( $i = 1, 2, \dots, k$ ) определяемой формы ОВ пары. Причем знак "ми-

нус" выбирают в этой формуле при определении Ox-формы.

Метод корректен лишь при не слишком существенном изменении ионной силы в процессе многократных добавок стандартного раствора. Для реализации его вычислительного алгоритма составлена программа LINPOT на языке Pascal. В настоящем сообщении метод применен при анализе натесков минерала сидерита на матрице горной породы.

### Экспериментальная часть

*Применяемые приборы и реактивы.* Потенциометрические измерения проводили с помощью цифрового иономер И-135, используя Pt-электрод ЭПВ-1 в паре с хлоридсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ. Раствор перемешивали на магнитной мешалке.

Для добавок Fe(II) и Fe(III) использовали растворы соли Мора и железо-аммонийных квасцов. Стандартный раствор соли Мора готовили по точной навеске реактива и периодически контролировали его титр потенциометрическим титрованием перманганатом калия. Раствор квасцов стандартизовали, восстанавливая Fe(III) до Fe(II) металлическим цинком и титруя перманганатом. Постоянство ионной силы обеспечивали буферированием анализируемого и стандартных растворов 0,5 М серной кислотой. Использовали реактивы квалификаций х.ч. и ч.д.а.

*Ход анализа.* Навеску 1,5 - 2,5 г образца сидерита растворяли в 25 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, переводили в мерную колбу вместимостью 500 мл и доводили объем дистиллированной водой до метки. Аликвотную часть 50 мл раствора помещали в стеклянную электродную ячейку, измеряли температуру анализируемого раствора, начальное значение электродного потенциала  $E_0$  и добавляли из бюретки при перемешивании порциями стандартный раствор аналита, регистрируя после каждой добавки соответствующее значение равновесного потенциала  $E$ .

Опытные данные обрабатывали на ПЭВМ типа IBM PC, используя программу LINPOT.

### Результаты и их обсуждение

В качестве примеров в табл. 1 и 2 приведены данные потенциометрических измерений, полученные при выполнении отдельных определений Fe(III) и Fe(II) в процессе анализа сидерита, и рассчитанные по ним параметры линейных характеристик при  $\psi = 0,02566$  с  $P = 0,95$ . (Навеска анализируемого образца сидерита составляла 1,70 г)

Таблица 1

Параметры потенциометрической и линейной характеристик при определении Fe(III) в сидерите (рабочий раствор 0,0258 М  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ;  $E_0 = 0,410$  В)

№ п.п.	Добавка $n(\text{Fe}^{3+})$ , ммоль	E, В	y	w*
1	0,103	0,431	1,97	0,420
2	0,206	0,440	2,22	0,208
3	0,310	0,448	3,41	0,111
4	0,413	0,454	4,57	0,070
5	0,516	0,458	5,51	0,051
6	0,619	0,462	6,61	0,037
7	0,722	0,466	7,90	0,027
8	0,826	0,469	9,00	0,022
9	0,929	0,472	10,24	0,017
10	1,032	0,474	11,16	0,015
11	1,135	0,476	12,14	0,013
12	1,238	0,479	13,77	0,010

\* Здесь и в табл.2 символом w обозначены коэффициенты в формулах взвешенного МНК, уравнивающие неравноточные измерения переменной y.

Таблица 2

Параметры потенциометрической и линейной характеристик при определении Fe(II) в сидерите (рабочий 0,133 М раствор соли Мора;  $E_0 = 0,413$  В)

№ п.п.	Добавка $n(\text{Fe}^{2+})$ , ммоль	E, В	y	w*
1	0,267	0,410	0,124	0,027
2	0,533	0,407	0,264	0,034
3	0,80	0,404	0,421	0,043
4	1,07	0,400	0,661	0,06
5	1,33	0,398	0,796	0,07
6	1,60	0,396	0,941	0,08
7	1,87	0,395	1,02	0,09
8	2,13	0,393	1,18	0,10
9	2,40	0,392	1,27	0,11
10	2,66	0,391	1,36	0,12
11	2,93	0,390	1,45	0,13
12	3,20	0,389	1,55	0,14

Согласно данным табл. 1 угловому коэффициенту регрессии  $y$  на  $n(1/n_0)$  отвечает содержание Fe(III) в 50 мл раствора  $n_0 = (91,6 \pm 1,6) \cdot 10^{-3}$  ммоль или  $(1,83 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$  моль/л. Коэффициент корреляции, характеризующий тесноту линейной связи между переменными  $y$  и  $n$ .  $r = 0,9995$ .

Угловому коэффициенту линейной характеристики, представленной в табл. 2, отвечает содержание Fe(II) в 50 мл раствора  $n_0 = (1,94 \pm 0,08)$  ммоль или  $(3,88 \pm 0,16) \cdot 10^{-2}$  моль/л. Коэффициент корреляции регрессии  $y$  на  $n$   $r = 0,990$ .

С помощью однофакторного дисперсионного анализа групп данных, приведенных в табл.3, найдено, что в анализируемом образце сидерита содержится в среднем  $(48 \pm 6)\%$  Fe(II) и  $(3,08 \pm 0,08)\%$  Fe(III).

Таблица 3

Результаты анализа сидерита на содержание Fe(II) и Fe(III) ( $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )

Аналит	Найдено, %	$s_r$
Fe(II)	$50,6 \pm 1,9$	0,03
	$45,5 \pm 2,5$	0,05
	$49,0 \pm 3,1$	0,05
Fe(III)	$3,06 \pm 0,08$	0,02
	$3,10 \pm 0,10$	0,03

Величина  $s_r$ , характеризующая общий разброс внутрисерийных параллельных определений, составляет 0,04 и 0,025 для Fe(II) и Fe(III) соответственно. Общее содержание железа в сидерите найдено равным  $(51 \pm 6)\%$ . По данным гравиметрического анализа (определение Fe в виде  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) оно составляет  $(46 \pm 1)\%$ . Следовательно, с надежностью  $P = 0,95$  можно сделать вывод, что гипотеза об отсутствии систематического расхождения между результатами предлагаемого потенциометрического и гравиметрического методов анализа не противоречит экспериментальным данным. Длительность анализа не превышает 30 мин.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Черкасова О.Г. Определение Fe(II) и Fe(III) при их совместном присутствии в магнитных жидкостях и магнитных пастах-конcentратах / О.Г.Черкасова, Ю.Я.Харитонов, М.Н.Колочевская // Заводск. лаборатория. 1989. Т.55, №12. С. 7-9.
2. Baumann E. W. Colorimetric determination of iron(II) and iron(III) in glass // Analyst. 1992. V.117, №5. P.913 -916.
3. Kanai Y. Simultaneous determination of iron (II) and iron (III) oxides in geological materials by ion chromatography// Analyst. 1990. V.115. №6. P. 109-112.
4. Марьянов Б.М. Одновременное определение компонентов окислительно-восстановительной пары с использованием модифицированной функции Гра-на / Б.М.Марьянов, М.А.Гавриленко// ЖАХ. 1997. Т.52, №11. С.1133-1136.

5. Das Arabinda K. Metal speciation in solid matrices / K.Das Arabinda, Ruma Chakraborty, M. L.Cervera, M. De la Guardia // Talanta. 1995. V.42, №8. P.1007-1030.

6. Марьянов Б.М. Хемометрический подход к непря-

мому потенциометрическому определению компонентов окислительно-восстановительной пары / Б.М.Марьянов, И.В.Екельчик // ЖАХ. 2001. Т. 56, № 7. С.714-720.

\* \* \* \* \*

---

**POTENTIOMETRIC ANALYSIS TO DETERMINE OF Fe(II) AND Fe(III) CONTENTS IN SIDERITE**

**B.M.Maryanov, I.V.Ekelchik**

*A simple and rapid potentiometric method for determine of Fe(II) and Fe(III) contents in the siderite is proposed. The method is based on transformation of the dependence of the electrode potential of Fe(II)-Fe(III) system on the multiple standart additions of ion being determined into the line of straight regression, whose angular coefficient, with the accuracy of least-squares estimates, is inversely proportional to the content of the analyte in the solution. The duration of analysis is not more then 30 minutes.*

---